

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85874

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
	1 0 1			1 0 1
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	P
G 0 2 B 1/00			G 0 2 B 1/00	
1/11			5/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-273511

(22) 出願日 平成7年(1995)9月27日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 横山 晃彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

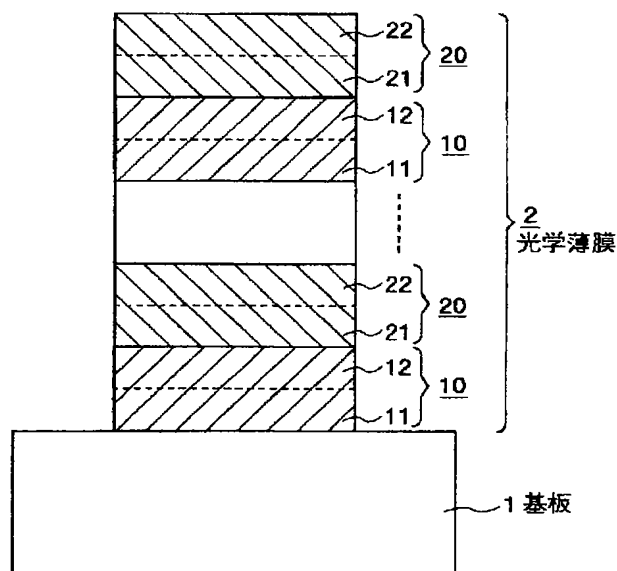
(74) 代理人 弁理士 阪本 善朗

(54) 【発明の名称】 光学薄膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光学薄膜の内部応力を低減して基板の曲がりや膜剥れを防ぐ。

【解決手段】 光学薄膜は2は、基板1上に交互に積層された複数層の高屈折率材料の薄膜10と低屈折率材料の薄膜20を有し、各薄膜10、20は、その成膜中に成膜方法を変えるかあるいは同じ成膜方法で成膜条件を変えて成膜された下半部11、21と上半部12、22を有し、各薄膜10、20内で上半部11、21の内部応力と下半部12、22の内部応力が圧縮応力と引張応力の組み合わせになるように成膜される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体に成膜された少なくとも 1 層の薄膜を有し、該薄膜の内部応力が、その膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化していることを特徴とする光学薄膜。

【請求項 2】 基体に積層された複数層の薄膜を有し、各薄膜の内部応力が、その膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化していることを特徴とする光学薄膜。

【請求項 3】 光学薄膜の平面度が干渉縞の変化量 ± 10 本以下になるように前記光学薄膜全体の内部応力が低減されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光学薄膜。

【請求項 4】 光学薄膜の表面層が、DC アークプラズマ、RF イオンプレーティングまたはイオンアシストを用いた成膜方法によって成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項記載の光学薄膜。

【請求項 5】 基体の表面に少なくとも 1 層の薄膜を成膜する工程を有し、該工程中に成膜方法および成膜条件の少なくとも一方を変えることで、前記薄膜の内部応力をその膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化させることを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【請求項 6】 基体の表面に複数層の薄膜を積層する工程を有し、各薄膜の成膜中に成膜方法および成膜条件の少なくとも一方を変えることで、各薄膜の内部応力をその膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化させることを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に成膜された単層あるいは多層の薄膜からなる高反射膜、フィルタ、反射防止膜、ハーフミラー等の光学薄膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】基板上に真空蒸着法やスパッタ法等によって成膜された単層あるいは多層の薄膜からなる高反射膜、フィルタ、反射防止膜、ハーフミラー等の光学薄膜は、各薄膜の内部応力のために基板の表面に引張りあるいは圧縮力が作用して基板が歪んだり、光学薄膜全体あるいはその一部分が剥がれる等のトラブルを発生する。これを防ぐために、従来、基板の両面に薄膜を成膜することでその内部応力によって基板に作用する力を釣り合わせる方法（特公昭 62-18881 号公報、特開平 5-127018 号公報参照）や、薄膜の内部応力によって発生する基板の歪と逆向きで同量の歪を予め基板に与えておく方法（特開昭 58-113901 号公報参照）や、内部応力が圧縮応力である薄膜と内部応力が引張応力である薄膜を組み合わせる多層膜全体の内部応力を低減する方法（特開平 2-127601 号公報）等が開発

されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の技術によれば、基板の両面に成膜する方法は基板の片面のみに光学薄膜を必要とする場合には不適であり、基板に予め歪を与えておく方法は基板を歪ませる工程が付加されるために工程数が増えて生産性の低下を招く。

【0004】また、圧縮応力を内部応力とする薄膜と引張応力を内部応力とする薄膜を組み合わせる多層膜を製作する方法は、多層膜全体の内部応力が低減されるために基板の表面を歪ませるおそれはないが、基板とこれに接する第 1 層の薄膜の間が該薄膜の内部応力のために剥がれやすく、また、引張応力を内部応力とする薄膜と圧縮応力を内部応力とする薄膜が接する部分においても応力差のために膜剥がれが発生しやすい。加えて、この方法は単層の光学薄膜には適用できないという不都合がある。

【0005】本発明は、上記従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであって、光学薄膜の内部応力を該光学薄膜を構成する各薄膜内で相殺し、前記内部応力のために基板等が歪んだり膜剥がれが発生する等のトラブルを効果的に回避できる高性能でしかも安価な光学薄膜およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の光学薄膜は、基体に成膜された少なくとも 1 層の薄膜を有し、該薄膜の内部応力が、その膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化していることを特徴とする。

【0007】光学薄膜の平面度が干渉縞の変化量 ± 10 本以下になるように前記光学薄膜全体の内部応力が低減されているとよい。

【0008】光学薄膜の表面層が、DC アークプラズマ、RF イオンプレーティングまたはイオンアシストを用いた成膜方法によって成膜されたものであるとよい。

【0009】本発明の光学薄膜の製造方法は、基体の表面に少なくとも 1 層の薄膜を成膜する工程を有し、該工程中に成膜方法および成膜条件の少なくとも一方を変えることで、前記薄膜の内部応力をその膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化させることを特徴とする。

【0010】

【作用】薄膜の成膜中に成膜方法および成膜条件の少なくとも一方を変えることで薄膜の内部応力を膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化させることができる。このように薄膜の内部応力をその膜厚方向に変化させて薄膜内部で相殺し、光学薄膜全体の内部応力を許容値以下に低減する。

【0011】光学薄膜が多層膜である場合には、各薄膜

の内部応力を膜厚方向に圧縮応力から引張応力またはこの逆に変化させて、各薄膜ごとの内部応力を許容値以下に相殺する。このようにして光学薄膜全体の内部応力を、例えば光学薄膜の平面度が干渉縞の変化量±10本以下になるまで低減し、前記内部応力のために基板が歪んだり膜剥がれが発生する等のトラブルを回避する。

【0012】光学薄膜を構成する各薄膜ごとに内部応力が許容値以下に低減されているため、基体に接する薄膜が基体から剥がれたり薄膜どうしが膜剥がれを起こすおそれがないうえに、基体の片面に成膜する場合にも適用可能であり、また、基体を予め変形させておく必要もない。従って、薄膜の内部応力のために基板が歪んだり膜剥がれを起こす等のトラブルを効果的に回避できるうえに製造コストが高騰することもなく、高性能で安価な光学薄膜を実現できる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。

【0014】図1は一実施例による光学薄膜の膜構成を示し、これは、基板である基板1上に高屈折率材料の薄膜10と低屈折率材料の薄膜20を交互に所定数ずつ積層して所定の光学特性を有する光学薄膜2を形成したものである。高屈折率材料の薄膜10は、それぞれ、所定の成膜方法で所定の成膜条件のもとに内部応力が引張応

$$\sigma_0 = \frac{4 E D^2}{3 (1 - \nu)^2} \cdot \frac{\lambda}{2 N} \dots \dots (1)$$

E：基板のヤング率

D：基板の厚み

ν：基板のポアソン比

L：基板の長さ

λ：干渉計測定光の波長

N：干渉縞の変化量

式(1)によって、例えば、光学薄膜2の平面度が波長633nmのレーザ光を用いた干渉縞の変化量±10本

$$d = d_1 + d_2 \dots \dots (2)$$

$$\sigma = (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2) / (d_1 + d_2) \dots \dots (3)$$

ここで、d：各薄膜10、20の全体の膜厚

σ₁：各薄膜10、20の下半部の内部応力

σ₂：各薄膜10、20の上半部の内部応力

なお、内部応力σ₀、σ、σ₁、σ₂が引張応力であるときは正の値、圧縮応力であるときは負の値で表わされる。

【0019】このように、基板に成膜される各薄膜ごとに成膜中に成膜条件を変えるだけで各薄膜の内部で内部応力を相殺するものであるため、基板を予め歪ませておく場合のように光学薄膜の製造工程数が増えて光学薄膜が高コスト化するおそれはない。すなわち、薄膜の内部応力のために基板が歪んだり、膜剥れを起こす等のトラブルを回避して高性能でしかも安価な光学薄膜を得ること

力になるように成膜された下半部11と、同じ成膜方法で例えばイオンアシストを付加する等成膜条件を変えることで内部応力が圧縮応力になるように成膜された上半部12からなり、同様に低屈折率材料の薄膜20も、それぞれ、所定の成膜方法で所定の成膜条件のもとに内部応力が引張応力になるように成膜された下半部21と、同じ成膜方法で例えばイオンアシストを付加する等成膜条件を変えることで内部応力が圧縮応力になるように成膜された上半部22からなる。

【0015】このように、各薄膜10、20を成膜する工程中に成膜条件を変えることで、各薄膜10、20の下半部11、21と上半部12、22に互に逆向きの内部応力を発生させてこれらを相殺し、各薄膜10、20の内部応力が許容値以下になるように成膜する。各薄膜10、20の内部応力の許容値は、光学薄膜2全体の内部応力の許容値に基づいて設定される。例えば、レーザ光を用いた干渉計によって光学薄膜2の表面の平面度を測定した場合に干渉縞の変化量が±N本以下であるためには、以下の式を用いて光学薄膜2全体の内部応力の許容値σ₀を算出し、これを各薄膜10、20に割り当てたものを各薄膜10、20の内部応力の許容値σとする。

【0016】

【数1】

$$N \dots \dots (1)$$

以下であるための光学薄膜2全体の内部応力の許容値σ₀を算出し、これを、光学薄膜2の層数で除したものが各薄膜10、20の内部応力の許容値σとなる。

【0017】各薄膜10、20の下半部の膜厚d₁と上半部の膜厚d₂は以下の連立方程式を解くことで求められる。

【0018】

$$\dots \dots (2)$$

ができる。また、光学薄膜が単層である場合や、基板の片面のみに光学薄膜を設ける場合に不都合を生じることはない。

【0020】なお、各薄膜を成膜中に成膜条件を変える替わりに成膜方法を変えてもよい。さらに、成膜条件や成膜方法を変える回数は1回に限らず、何回でもよい。

【0021】また、各薄膜を成膜する材料としては、MgF₂、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、HfO₂、Y₂O₃、SnO₂、ZnS等任意のものを用いることができる。

【0022】(第1具体例)基板として厚みが0.5mmと薄い光学ガラスを用い、該ガラス基板上に高屈折率材料として混合物質A(ZrO₂/TiO₂=6/1)

からなる層を高屈折率層とし、 MgF_2 からなる層を低屈折率層とし、それぞれを交互に合計 40 層積層し、633 nm を中心波長とする光学薄膜である誘電体高反射積層膜を形成する。この光学薄膜の平面度を表す干渉縞の変化量が、633 nm のレーザ光を利用した干渉計において、完全平面を基準として、±10 本以下であれば、光学薄膜の内部応力が充分小さくて基板が歪んだり膜剥がれを生じるおそれはない。

【0023】そこで、高屈折率層、低屈折率層それぞれの成膜時に、予め以下の要領で求めておいた 2 種類の成膜方法でそれぞれ設定された膜厚に成膜した。これによって、誘電体高反射積層膜全体の応力による干渉縞の変化量が 9.6 本で、薄膜の内部応力に起因する基板の変形が極めて少なく、面精度の良好な誘電体高反射鏡が得られた。

【0024】誘電体高反射積層膜全体で干渉縞の変化量を ±10 本以下にするためには、式 (1) から、誘電体高反射積層膜全体の応力値を $6.8 \times 10^6 \text{ n/m}^2$ 以下にしなければならない。各層の成膜時の条件のばらつき等を考慮すると、式 (2)、式 (3) から各層の応力値をほぼ 0 n/m^2 を目標とすればよいことが判る。

【0025】高屈折率層の下半部は、電子銃加熱の通常の蒸着法（以下、「EB 法」という。）によって成膜された部分であり、また、高屈折率層の上半部は、EB 法成膜中に上記基板に向けて Ar イオン照射を同時に行なうイオンアシスト成膜方法（以下、「IAD 法」という。）によって成膜された部分であり、それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表 1 に示す通りであった。この条件で成膜した混合物質 A の応力値を予め測定したのが表 1 中の応力の数値である。

【0026】表 1 の条件では EB 法で成膜された混合物質膜は引張応力 $+2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、IAD 法で成膜された混合物質膜は圧縮応力 $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$

m^2 であるので、高屈折率層の応力値をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、高屈折率層において EB 法、IAD 法による下半部と上半部の膜厚比を概略 1:1 にすればよいことが判る。

【0027】同様に、低屈折率層の下半部は EB 法により成膜された部分であり、また、低屈折率層の上半部は、IAD 法で成膜された部分であり、それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表 2 に示す通りであった。この条件で成膜した MgF_2 の応力値を予め測定したものが表 2 の応力の数値である。

【0028】表 2 の条件では EB 法で成膜された MgF_2 膜は引張応力 $+2.25 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、IAD 法で成膜された MgF_2 膜は圧縮応力 $-1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、式 (2) および式 (3) より、低屈折率層の応力をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、低屈折率層において EB 法、IAD 法による下半部と上半部のそれぞれの膜厚比をほぼ 2:3 にすればよいことが判る。

【0029】また上記規格の光学薄膜の、各層の成膜法と膜厚は表 3 に示す通りである。

【0030】作成された光学薄膜の分光反射率曲線は図 2 に示すように、波長 633 nm を中心とし、633 nm での反射率 99% 以上、かつ、作成された誘電体高反射積層膜全体の応力による干渉縞の変化量が 9.6 本となり、膜の応力により発生する基板の変形が極めて少なく、面精度の良好な誘電体高反射鏡が得られた。

【0031】また、この誘電体高反射積層膜は空気と接する最外層が、IAD 法で成膜されているため、機械的試験（こすり試験）、高温高湿試験、溶剤浴試験の結果は表 4 に示すように EB 法のみにより成膜した場合より良好な結果を示した。

【0032】

【表 1】

混合物質 A	下半部	上半部
製法	EB 法	IAD 法
成膜速度 [nm/s]	0.5	1
成膜圧力 [Pa]	1×10^{-2}	6×10^{-3}
成膜温度 [℃]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+2.0 \times 10^8$	-2.0×10^8

【0033】

【表 2】

MgF ₂	下半部	上半部
製法	EB法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	1	1
成膜圧力 [Pa]	1×10^{-3}	4×10^{-3}
成膜温度 [℃]	室温	室温
応力 [n/m ²]	$+2.25 \times 10^8$	-1.5×10^8

【0034】

【表3】

材料	製法	膜厚	層番号
A下半部	EB法	36nm	1, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29, 33, 37
A上半部	IAD法	36nm	2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38
MgF ₂ 下半部	EB法	44nm	3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35, 39
MgF ₂ 上半部	IAD法	66nm	4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40

層番号：基板側から1, 2, 3, , 38, 39, 40

【0035】

【表4】

	本具体例による光学薄膜	EB法による光学薄膜
基板変形	干渉縞10本	目視で判る
膜剥れ	なし	10サンプル中9
こすり試験	OK	傷発生
高温高湿試験	OK	波長シフト+17nm
溶剤浴試験	OK	波長シフト+5nm

EB法による膜：本具体例と同一材料、構成でEB法のみで作成

こすり試験：レンズクリーニング紙 300g 荷重 10往復

高温高湿試験：70度 85% 500時間

溶剤浴試験：エタノール 100時間

(第2具体例) 極めて薄い透明ガラス基板(厚み0.1mm)上に高屈折率材料としてTiO₂からなる層を高屈折率層Tとし、低屈折率材料としてSiO₂からなる層を低屈折率層Sとして、TS(TS)⁸TSの膜構成で積層し、波長600nmにおいて透過率が60%、波長620nm以上において透過率85%以上、波長45

0nm～560nmにおいて透過率5%以下、波長633nmのレーザ光干渉計(分解能0.01本)による完全平面を基準とした干渉縞の変化が無い光学薄膜である赤透過フィルタ膜を形成する。

【0036】赤透過フィルタ膜全体で、干渉縞の変化量±0本とするためには、干渉計の干渉縞分解能以下の応

力値、すなわち、赤透過フィルタ膜全体で応力値を $3.5 \times 10^2 \text{ n/m}^2$ 以下にしなければならない。式

(2) および式 (3) によって各層の応力値をほぼ 0 n/m^2 を目標とすればよいことが判る。

【0037】そこで、高屈折率層、低屈折率層それぞれの成膜時に、予め以下の要領で求めている2種類の成膜方法、成膜条件でそれぞれ求めた膜厚に成膜することで、赤透過フィルタ膜全体の応力による干渉縞の変化が、±0本となり、膜の応力により発生する基板の変形がなく、面精度の変化のない赤透過フィルタが得られた。

【0038】高屈折率層の下半部はEB法により成膜され、高屈折率層の上半部は、EB法成膜中にRFプラズマを発生させることを同時に行なうRFイオンプレーティング成膜方法(以下、「RFIP法」という。)で成膜された部分であり、それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表5に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した TiO_2 の応力値を予め測定したのが表5中の応力の数値である。

【0039】表5の条件ではEB法で成膜された TiO_2 の下半部は引張応力 $+2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、RFIP法で成膜された TiO_2 の上半部は圧縮応力 $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ である。高屈折率層の応力を $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、高屈折率層においてEB法、RFIP法によって成膜される部分のそれぞれの膜厚比を1:1にすればよいことが判る。

【0040】同様に、低屈折率層の下半部はIAD法に

より成膜された部分であり、低屈折率層の上半部は、同じIAD法で成膜速度を変えて成膜する。それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表6に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した SiO_2 膜の応力値を予め測定したのが表6中の応力の数値である。

【0041】表6の条件では SiO_2 の下半部は引張応力 $+1 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、 SiO_2 の上半部は圧縮応力 $-1 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、低屈折率層の応力を $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、低屈折率層の下半部と上半部の膜厚比を1:1にすればよいことが判る。

【0042】また、上記規格の赤透過フィルタ膜の、各層の成膜方法と膜厚は表7のとおりである。

【0043】このように作成された赤外線フィルタ膜の分光透過率曲線は図3のように、600nmでの透過率が60%であり、620nm以上において透過率85%以上、450nm~560nmにおいて透過率5%以下であり、また、赤透過フィルタ全体の応力による干渉縞の変化がなく、従って、膜の応力により発生する基板の変形のおそれがなく、基板面精度に変化をきたさない赤透過フィルタが得られた。

【0044】また、この赤外線フィルタ膜は空気と接する最外層がRFIP法で成膜されているため、機械的試験(こすり試験)、高温高湿試験、溶剤浴試験の結果は表8のようにEB法にのみにより成膜したものよりも良好な結果を示した。

【0045】

【表5】

TiO_2	下半部	上半部
製法	EB法	RFIP
成膜速度 [nm/s]	0.2	0.7
成膜圧力 [Pa]	1×10^{-2}	5×10^{-3}
成膜温度 [℃]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+2 \times 10^8$	-2×10^8

【0046】

【表6】

SiO ₂	下半部	上半部
製法	IAD法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	1.2	0.5
成膜圧力 [Pa]	4×10^{-3}	4×10^{-3}
成膜温度 [℃]	室温	室温
応力 [n/m ²]	$+1 \times 10^8$	-1×10^8

【0047】

【表7】

材料	製法	膜厚	層番号
TiO ₂ 下半部	EB法	36 nm	1
TiO ₂ 上半部	RFIP法	36 nm	2
SiO ₂ 下半部	IAD法	44 nm	3
SiO ₂ 上半部	IAD法	66 nm	4
TiO ₂ 下半部	EB法	36 nm	5, 9, 13, 17, 21, 25, 29, 33
TiO ₂ 上半部	RFIP法	36 nm	6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34
SiO ₂ 下半部	IAD法	44 nm	7, 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35
SiO ₂ 上半部	IAD法	66 nm	8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36
TiO ₂ 下半部	EB法	36 nm	37
TiO ₂ 上半部	RFIP法	36 nm	38
SiO ₂ 下半部	IAD法	44 nm	39
SiO ₂ 上半部	IAD法	66 nm	40

層番号：基板側から1, 2, 3,, 38, 39, 40

【0048】

【表8】

	本具体例による光学薄膜	EB法による光学薄膜
基板変形	干渉縞10本	目視で判る
膜剥れ	なし	10サンプル中2
こすり試験	OK	傷発生
高温高湿試験	OK	波長シフト+22nm
溶剤浴試験	OK	波長シフト+4nm

EB法による膜：本具体例と同一材料、構成でEB法のみで作成

こすり試験：レンズクリーニング紙 300g 荷重 10往復

高温高湿試験：70度 85% 500時間

溶剤浴試験：エタノール 100時間

(第3具体例) 透明樹脂基板(厚み0.2mm)にAl₂O₃からなる中間屈折率層M、混合物質Aからなる高屈折率層H、MgF₂からなる低屈折率層Lを基体側からM/H/Lの様に積層し、633nmレーザー光干渉計による完全平面を基準とした干渉縞の変化が±5本以下の光学薄膜である可視光反射防止膜を形成した。

【0049】このとき、中間屈折率層、高屈折率層、低屈折率層それぞれの成膜時に、予め以下の要領で求めておいた2種類の成膜方法、成膜条件でそれぞれ求めた膜厚に成膜することで、反射防止膜全体の応力による干渉縞の変化が4.5本となり、膜の応力により発生する樹脂基板の変形がなく、面精度の良好な反射防止の施された光学部品が得られた。

【0050】反射防止膜全体で干渉縞の変化量を±5本以下とするためには、反射防止膜全体の応力値を $3.4 \times 10^6 \text{ n/m}^2$ 以下にしなければならない。従って、各層の応力値をほぼ 0 n/m^2 にすることを目標とすればよい。

【0051】中間屈折率層の下半部はEB法により成膜され、中間屈折率層の上半部は、EB法成膜中にDCアークプラズマを発生させることを同時に行なうDCイオンプレーティング成膜方法(以下、「DCIP法」という。)で成膜された部分であり、それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表9に示した条件で成膜される。この条件で成膜したAl₂O₃の応力値を予め測定したのが表9中の応力の数値である。

【0052】表9の条件でEB法によって成膜されたAl₂O₃の下半部は引張応力 $+1.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、DCIP法で成膜されたAl₂O₃の上半部は圧縮応力 $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、中間屈折率層の応力をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、中間屈折率層における下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を2:1にすればよいことが判る。

20

30

40

50

【0053】高屈折率層の下半部はIAD法により成膜され、高屈折率層の上半部は、同じIAD法で成膜速度と成膜圧力を変えて成膜された部分であり、それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表10に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した混合物質Aの応力値を予め測定したのが表10中の応力の数値である。

【0054】表10の条件では、混合物質Aの下半部は引張応力 $+5.0 \times 10^7 \text{ n/m}^2$ 、混合物質Aの上半部は圧縮応力 $-1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、高屈折率層の応力をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、高屈折率層の下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を3:1にすればよいことが判る。

【0055】同様に低屈折率層の下半部は、IAD法により成膜された部分であり、また、低屈折率層の上半部は、同じIAD法で成膜速度と成膜圧力を変えて成膜する。それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表11に示した条件で成膜されている。この条件で成膜したMgF₂膜の応力値を予め測定したのが表11中の応力の数値である。

【0056】表11の条件では、MgF₂の下半部は引張応力 $+3.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、上半部は圧縮応力 $-1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、低屈折率層の応力をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、低屈折率層の下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を2:1にすればよいことが判る。

【0057】また、上記規格の可視光反射防止膜の、各層の成膜法と膜厚は表12のとおりである。

【0058】このようにして作成された可視光反射防止膜の分光反射率曲線は図4のようになり、良好な反射防止効果のある光学部品が得られることが判る。この反射防止膜の応力による面変形からの干渉縞の変化量は4.5本となり、膜の応力により発生する光学部品の面精度

の変化が極めて少ないものが得られた。

【0059】また、この反射防止膜は空気と接する最外層がIAD法で成膜されているため、機械的試験（こすり試験）、高温高湿試験、溶剤浴試験の結果は表13の

ようにEB法のみにより成膜したものよりも良好な結果を示した。

【0060】

【表9】

Al_2O_3	下半部	上半部
製法	EB法	DCIP法
成膜速度 [nm/s]	0.2	0.7
成膜圧力 [Pa]	1×10^{-2}	4×10^{-3}
成膜温度 [°C]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+1.0 \times 10^8$	-2.0×10^8

【0061】

【表10】

混合物質A	下半部	上半部
製法	IAD法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	0.7	0.6
成膜圧力 [Pa]	2×10^{-2}	4×10^{-3}
成膜温度 [°C]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+5.0 \times 10^7$	-1.5×10^8

【0062】

【表11】

MgF_2	下半部	上半部
製法	IAD法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	0.7	0.6
成膜圧力 [Pa]	4×10^{-2}	4×10^{-3}
成膜温度 [°C]	室温	室温
イオン電流 [mA/cm^2]	75	320
応力 [n/m^2]	$+3.0 \times 10^7$	-1.5×10^8

【0063】

【表12】

材料	製法	膜厚	層番号
Al_2O_3 下半部	EB法4	52nm	1
Al_2O_3 上半部	DCIP法	26nm	2
A下半部	IAD法5	87nm	3
A上半部	IAD法6	29nm	4
MgF_2 下半部	IAD法7	62nm	5
MgF_2 上半部	IAD法8	31nm	6

層番号：基板側から 1, 2, 3, 4, 5, 6

【0064】

【表13】

	本具体例による光学薄膜	EB法による光学薄膜
基板変形	干渉縞4.5本	干渉縞13本
膜剥れ	なし	10サンプル中3
こすり試験	OK	傷発生
高温高湿試験	OK	波長シフト+8nm
溶剤浴試験	OK	波長シフト+6nm

EB法による膜：本具体例と同一材料、構成でEB法のみで作成

こすり試験：レンズクリーニング紙 300g 荷重 10往復

高温高湿試験：70度 85% 500時間

溶剤浴試験：エタノール 100時間

(第4具体例) 非常に薄い透明ガラス基板(厚み0.5mm)に、 MgF_2 からなる低屈折率膜を成膜し、単層反射防止膜全体で633nmレーザ光による完全平面を基準とした干渉縞の変化量が±0本の光学薄膜である可視光単層反射防止膜を形成した。

【0065】このとき、低屈折率層成膜時に、予め以下の要領で求めておいた2種類の成膜方法、成膜条件でそれぞれ求めた膜厚に成膜することで、反射防止膜全体の応力による干渉縞の変化量を±0本以下とするためには、反射防止膜全体で応力値を $1.2 \times 10^3 \text{ n/m}^2$ 以下にしなければならない。式(2)および式(3)から反射防止膜の応力値をほぼ 0 n/m^2 を目標とすればよいことが判る。

【0066】低屈折率層の下半部はIAD法により成膜され、また、低屈折率層の上半部は同じIAD法で成膜温度を変えて成膜された部分であり、それぞれ成膜圧

力、成膜速度、成膜温度は以下の表14に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した MgF_2 の応力値を予め測定したのが表14中の応力の数値である。

【0067】表14の条件では MgF_2 の下半部は引張応力 $+3.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、 MgF_2 の上半部は圧縮応力 $-1.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、低屈折率層の下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を1:3にすればよいことが判る。

【0068】このようにして作成された反射防止膜の分光反射率曲線は図5のようになり、良好な反射防止効果のある光学部品が得られた。作成された反射防止膜全体の応力による干渉縞の変化が、±0本となり、膜の応力により発生する基板面精度の変化がないものが得られた。

【0069】また、この反射防止膜は空気と接触する最外層がIAD法で成膜されているため、機械的試験(こ

すり試験)、高温高湿試験、溶剤浴試験の結果は表 16
のように E B 法のみにより成膜したものよりも良好な結
果を示した。

【0070】

【表 14】

MgF ₂	下半部	上半部
製法	IAD法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	0.7	0.7
成膜圧力 [Pa]	4×10^{-3}	4×10^{-3}
成膜温度 [°C]	室温	280
応力 [n/m ²]	$+3 \times 10^8$	-1.0×10^8

【0071】

【表 16】

【表 15】

材料	製法	膜厚	層番号
MgF ₂ 下半部	IAD法	25nm	1
MgF ₂ 上半部	IAD法	75nm	2

20

【0072】

	本具体例による光学薄膜	EB法による光学薄膜
基板変形	干渉縞10本	目視により判る
膜剥れ	なし	10サンプル中1
こすり試験	OK	傷発生
高温高湿試験	OK	波長シフト+12nm
溶剤浴試験	OK	波長シフト+7nm

EB法による膜：本具体例と同一材料、構成でEB法のみで作成

こすり試験：レンズクリーニング紙 300g 荷重 10往復

高温高湿試験：70度 85% 500時間

溶剤浴試験：エタノール 100時間

(第5具体例) 極めて薄い透明ガラス基板 (厚み0.1mm) 上に、Ta₂O₅ からなる層を高屈折率層Tとし、SiO₂ からなる層を低屈折率層Sとし、TSTSの膜構成で積層し、45度入射光において、波長450～650nmで反射率40～60%の光学薄膜であるハーフミラー膜で、633nmレーザ光干渉計による完全平面を基準とした干渉縞の変化量が±1本以下のものを

形成した。

【0073】このとき、高屈折率層、低屈折率層それぞれの成膜時に、予め以下の要領で求めておいた2種類の成膜方法、成膜条件でそれぞれ求めた膜厚に成膜することで、ハーフミラー膜全体の応力による干渉縞の変化量を±1本以下とするためには、ハーフミラー膜全体で応力値を 1.2×10^3 n/m² 以下にしなければならな

50

い。式(2)および式(3)からハーフミラー膜の各層の応力値をほぼ 0 n/m^2 を目標とすればよいことが判る。

【0074】高屈折率層の下半部はEB法により成膜され、また、高屈折率層の上半部はIAD法で成膜される。それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表17に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した Ta_2O_5 の応力値を予め測定したのが表17中の応力の数値である。

【0075】表17の条件では Ta_2O_5 の下半部は引張応力 $+2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、 Ta_2O_5 の上半部は圧縮応力 $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、高屈折率層の応力をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、高屈折率層の下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を1:1にすればよいことが判る。

【0076】同様に、低屈折率層の下半部はIAD法により成膜された部分であり、また、低屈折率層の上半部は同じIAD法で成膜速度を変えて成膜する。それぞれ成膜圧力、成膜速度、成膜温度は以下の表20に示した条件で成膜されている。この条件で成膜した SiO_2 膜の応力値を予め測定したのが表18中の応力の数値である。

【0077】表18の条件では、 SiO_2 の下半部の引張応力 $+1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ 、上半部は圧縮応力 $-2.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ であるので、低屈折率層をほぼ $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ とするには、低屈折率層の下半部と上半部のそれぞれの膜厚比を5:3にすればよいことが判る。

【0078】また、上記規格のハーフミラー膜の各層の成膜方法と膜厚は表19のとおりである。

【0079】このようにして作成されたハーフミラー膜の分光透過率曲線は図6に示す。この図から、上記規格を満足するハーフミラー膜であることが判る。作成されたハーフミラー膜全体の応力による干涉縞の変化は、±0.7本であり、膜の応力により発生する基板の変形がほとんどなく、基板面精度の良好なハーフミラー膜が得られた。

【0080】また、このハーフミラー膜は空気と接する最外層がIAD法で成膜されているため、機械的試験(こすり試験)、高温高湿試験、溶剤浴試験の結果は表20のようにEB法のみにより成膜したものよりも良好な結果を示した。

【0081】

【表17】

Ta_2O_5	下半部	上半部
製法	EB法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	0.5	0.7
成膜圧力 [Pa]	1×10^{-2}	5×10^{-3}
成膜温度 [$^{\circ}\text{C}$]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+2.0 \times 10^8$	-2.0×10^8

【0082】

【表18】

SiO_2	下半部	上半部
製法	IAD法	IAD法
成膜速度 [nm/s]	1.2	0.2
成膜圧力 [Pa]	4×10^{-3}	4×10^{-3}
成膜温度 [$^{\circ}\text{C}$]	室温	室温
応力 [n/m^2]	$+1.5 \times 10^8$	-2.5×10^8

【0083】

50 【表19】

材料	製法	膜厚	層番号
Ta ₂ O ₅ 下半部	EB法5	96nm	1
Ta ₂ O ₅ 下半部	IAD法11	96nm	2
SiO ₂ 上半部	IAD法12	40nm	3
SiO ₂ 下半部	IAD法13	24nm	4
Ta ₂ O ₅ 上半部	EB法5	46nm	5
Ta ₂ O ₅ 下半部	IAD法11	46nm	6
SiO ₂ 上半部	IAD法12	37nm	7
SiO ₂ 下半部	IAD法13	22nm	8

層番号：基板側から 1, 2, 3, . . . , 7, 8

【0084】

【表20】

	本具体例による光学薄膜	EB法による光学薄膜
基板変形	干渉縞0.7本	干渉縞6本
膜剥れ	なし	10サンプル中1
こすり試験	OK	傷発生
高温高湿試験	OK	波長シフト+3nm
溶剤浴試験	OK	波長シフト+2nm

EB法による膜：本具体例と同一材料、構成でEB法のみで作成

こすり試験：レンズクリーニング紙 300g 荷重 10往復

高温高湿試験：70度 85% 500時間

溶剤浴試験：エタノール 100時間

【0085】

【発明の効果】本発明は上述のとおり構成されているの
で、次に記載するような効果を奏する。

【0086】光学薄膜の内部応力を光学薄膜を構成する
各薄膜内で相殺し、前記内部応力のために基板等が歪ん
だり薄膜剥がれを起こすおそれのない高性能でしかも安
価な光学薄膜を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施例による光学薄膜の膜構成を示すもので
ある。

【図2】第1具体例の光学特性を示すグラフである。

【図3】第2具体例の光学特性を示すグラフである。

【図4】第3具体例の光学特性を示すグラフである。

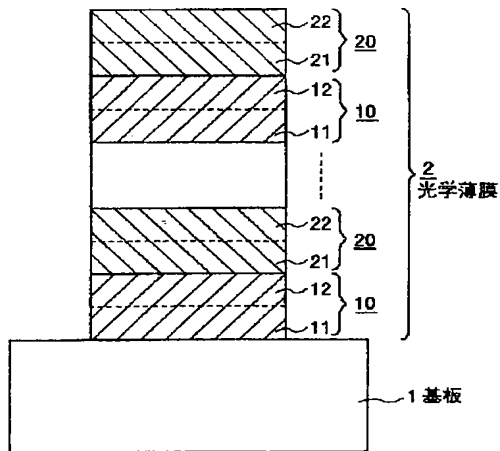
【図5】第4具体例の光学特性を示すグラフである。

【図6】第5具体例の光学特性を示すグラフである。

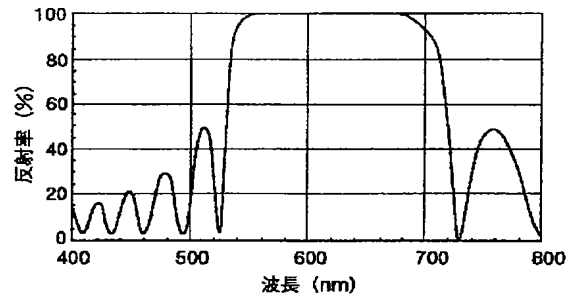
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 光学薄膜
- 10 高屈折率層の薄膜
- 20 低屈折率層の薄膜

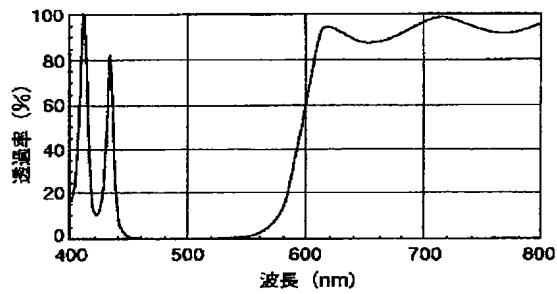
【図1】



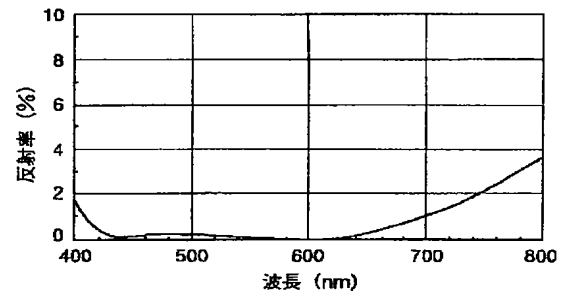
【図2】



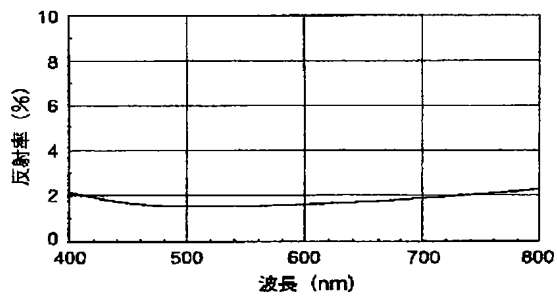
【図3】



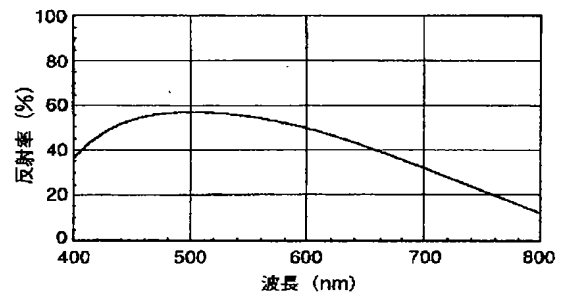
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/08

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 B 1/10

技術表示箇所

A

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical thin film with which it has the thin film of at least one layer formed by the base, and internal stress of this thin film is characterized by tensile stress or this thing [changing conversely] from compressive stress in that direction of thickness.

[Claim 2] The optical thin film with which it has the thin film of two or more layers by which the laminating was carried out to the base, and internal stress of each thin film is characterized by tensile stress or this thing [changing conversely] from compressive stress in that direction of thickness.

[Claim 3] The optical thin film according to claim 1 or 2 characterized by reducing the internal stress of said whole optical thin film so that the flatness of an optical thin film may become **ten or less variation of an interference fringe.

[Claim 4] Claim 1 characterized by forming the surface layer of an optical thin film by DC arc plasma, RF ion plating, or the membrane formation approach using ion assistance thru/or an optical thin film given in 3 any 1 terms.

[Claim 5] The manufacture approach of the optical thin film characterized for the internal stress of said thin film by tensile stress or this thing [making it change conversely] from compressive stress in that direction of thickness by having the process which forms the thin film of at least one layer on the surface of a base, and changing either [at least] the membrane formation approach or membrane formation conditions into this process.

[Claim 6] The manufacture approach of the optical thin film characterized for the internal stress of each thin film by tensile stress or this thing [making it change conversely] from compressive stress in that direction of thickness by having the process which carries out the laminating of the thin film of two or more layers on the surface of a base, and changing either [at least] the membrane formation approach or membrane formation conditions during membrane formation of each thin film.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an optical thin film and its manufacture approaches, such as high reflective film which consists of the monolayer or the multilayer thin film formed on the substrate, a filter, an antireflection film, and a half mirror.

[0002]

[Description of the Prior Art] Tensile force or compressive force acts on the surface of a substrate for the internal stress of each thin film, a substrate is distorted or optical thin films, such as high reflective film which consists of the monolayer or the multilayer thin film formed by the vacuum deposition method, the spatter, etc. on the substrate, a filter, an antireflection film, and a half mirror, generate troubles, like the whole optical thin film or its part separates. the approach (JP,62-18881,B --) of balancing the force of acting on a substrate with the internal stress by forming a thin film to both sides of a substrate conventionally in order to prevent this Refer to JP,5-127018,A and the method (refer to JP,58-113901,A) of giving distortion of tales doses beforehand to the substrate with distortion and the reverse sense of the substrate generated with the internal stress of a thin film, The method (JP,2-127601,A) of reducing the internal stress of the whole multilayers combining the thin film whose internal stress is compressive stress, and the thin film whose internal stress is tensile stress etc. is developed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to the above-mentioned Prior art, the approach of forming membranes to both sides of a substrate is unsuitable when it needs an optical thin film only for one side of a substrate, since the process into which a substrate is made to deform is added, the routing counter of the approach [of giving distortion beforehand to the substrate] increases, and it causes the fall of productivity.

[0004] Moreover, the approach of manufacturing multilayers combining the thin film which makes compressive stress internal stress, and the thin film which makes tensile stress internal stress Although there is no possibility of making the front face of a substrate distorted since the internal stress of the whole multilayers is reduced Also in the part which the thin film with which between the thin films of the 1st layer which touch a substrate and this tends to separate for the internal stress of this thin film, and makes tensile stress internal stress, and the thin film which makes compressive stress internal stress touch, it is easy to generate film peeling for a stress difference. In addition, this approach's having un-arranged [that it is inapplicable] to the optical thin film of a monolayer.

[0005] This invention is a thing aiming at being made in view of the trouble which the above-mentioned Prior art has, and offering the optical thin film highly efficient and cheap moreover which can avoid effectively the trouble of a substrate etc. being distorted within each thin film which constitutes this optical thin film for phase murder and said internal

stress, or film peeling generating the internal stress of an optical thin film, and its manufacture approach.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the optical thin film of this invention has the thin film of at least one layer formed by the base, and internal stress of this thin film is characterized by tensile stress or this thing [changing conversely] from compressive stress in that direction of thickness.

[0007] It is good to reduce the internal stress of said whole optical thin film so that the flatness of an optical thin film may become **ten or less variation of an interference fringe.

[0008] It is good to form the surface layer of an optical thin film by DC arc plasma, RF ion plating, or the membrane formation approach using ion assistance.

[0009] The manufacture approach of the optical thin film of this invention is having the process which forms the thin film of at least one layer on the surface of a base, and changing either [at least] the membrane formation approach or membrane formation conditions into this process, and is characterized for the internal stress of said thin film by tensile stress or this thing [making it change conversely] from compressive stress in that direction of thickness.

[0010]

[Function] The internal stress of a thin film can be changed from compressive stress to tensile stress or this reverse in the direction of thickness by changing either [at least] the membrane formation approach or membrane formation conditions during membrane formation of a thin film. Thus, the internal stress of a thin film is changed in the direction of thickness, and the internal stress of phase murder and the whole optical thin film is reduced below to an allowed value inside a thin film.

[0011] When optical thin films are multilayers, the internal stress of each thin film is changed from compressive stress to tensile stress or this reverse in the direction of thickness, and the internal stress for every thin film is offset below to an allowed value. Thus, the internal stress of the whole optical thin film is reduced until the flatness of for example, an optical thin film becomes **ten or less variation of an interference fringe, a substrate is distorted for said internal stress, or the trouble of film peeling occurring is avoided.

[0012] Since internal stress is reduced below at the allowed value for each [which constitutes an optical thin film] thin film of every, also when the thin film which touches a base separates from a base, or there is no possibility that thin films may cause film peeling and also it forms membranes on one side of a base, it can apply, and it is not necessary to make a base transform beforehand. Therefore, a highly efficient and cheap optical thin film can be realized, without distorting a base for the internal stress of a thin film, or being able to avoid troubles, such as causing film peeling, effectively, and also a manufacturing cost soaring.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing.

[0014] Drawing 1 shows the film configuration of the optical thin film by one example, and this forms the optical thin film 2 which carries out the predetermined number [every] laminating of the thin film 10 of a high refractive-index ingredient, and the thin film 20 of a low refractive-index ingredient by turns on the substrate 1 which is a base, and has a predetermined optical property. The bottom half section 11 in which internal stress was formed by the basis of membrane formation conditions predetermined by the membrane formation approach respectively predetermined in the thin film 10 of a high refractive-index ingredient so that it might become tensile stress, It consists of the Johan section 12 formed so that internal stress might turn into compressive stress by changing membrane formation conditions, such as adding ion assistance, by the same membrane formation approach. The bottom half section 21 by which the thin film 20 of a low refractive-index ingredient was similarly formed, respectively so that internal stress might turn into tensile stress at the basis of membrane formation conditions predetermined by the predetermined membrane formation approach, It consists of the Johan section 22 formed so that internal stress might turn into compressive stress by changing membrane formation conditions, such as adding ion assistance, by the same membrane formation approach.

[0015] Thus, by the thing which form each thin films 10 and 20 and for which membrane formation conditions are changed in process, the bottom half sections 11 and 21 of each thin films 10 and 20 and the Johan sections 12 and 22 are made to generate the internal stress of the reverse sense in **, and these are formed so that phase murder and the internal stress of each thin films 10 and 20 may become below an allowed value. The allowed value of the internal stress of each thin films 10 and 20 is set up based on the allowed value of the internal stress of the optical thin film 2 whole. For example, when the flatness of the front face of the optical thin film 2 is measured with the interferometer using a laser beam, in order for the variation of an interference fringe to be **N or less, the following formulas are used, and it is allowed value σ_0 of the internal stress of the optical thin film 2 whole. It computes and let what assigned this to each thin films 10 and 20 be the allowed value σ_0 of the internal stress of each thin films 10 and 20.

[0016]

[Equation 1]

E: Young's modulus D: of a substrate -- thickness ν : of a substrate -- Poisson's ratio L: of a substrate -- wavelength N: of the die-length λ :interferometric measurement light of a substrate -- by the variation type (1) of an interference fringe For example, allowed value σ_0 of the internal stress of the optical thin film 2 whole for being **ten or less variation of the interference fringe using the laser beam whose flatness of the optical thin film 2 is the

wavelength of 633nm It computes and what σ (ed) this with the number of layers of the optical thin film 2 serves as the allowed value σ of the internal stress of each thin films 10 and 20. [0017] Thickness d_1 of the bottom half section of each thin films 10 and 20 Thickness d_2 of the Johan section It asks by solving the following simultaneous equations.

[0018]

$$d = d_1 + d_2 \dots (2)$$

$$\sigma = (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2) / (d_1 + d_2) \dots (3)$$

here -- thickness σ_1 of each whole thin films 10 and 20 : Internal stress σ_2 of the bottom half section of each thin films 10 and 20 : it is the internal stress of the Johan section of each thin films 10 and 20 -- internal stress σ_0 , σ , σ_1 , and σ_2 It is expressed with a negative value, when it is tensile stress and is a forward value and compressive stress.

[0019] Thus, since it is what offsets internal stress inside each thin film only by changing membrane formation conditions while forming membranes for every thin film formed by the substrate, there is no possibility that the number of production processes of an optical thin film may increase like [in the case of making the substrate distorted beforehand], and an optical thin film may form high cost. That is, for the internal stress of a thin film, a substrate can be distorted, or troubles, such as causing film peeling, can be avoided and an optical thin film highly efficient and cheap moreover can be obtained. Moreover, when an optical thin film is a monolayer, or when preparing an optical thin film only in one side of a substrate, it does not produce un-arranging.

[0020] In addition, the membrane formation approach may be changed instead of changing membrane formation conditions, while forming each thin film. Furthermore, not only 1 time but how many times are sufficient as the count which changes membrane formation conditions and the membrane formation approach.

[0021] Moreover, as an ingredient which forms each thin film, the thing of arbitration, such as MgF_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , aluminum 2O_3 , $\text{Ta } 2\text{O}_5$, HfO_2 , $\text{Y}_2 \text{O}_3$, SnO_2 , and ZnS , can be used.

[0022] Thickness uses thin optical glass with 0.5mm as a substrate. (The 1st example) The layer which consists of quality A of mixture ($\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2 = 6/1$) as a high refractive-index ingredient on this glass substrate is used as a high refractive-index layer. MgF_2 from -- the dielectric quantity reflective cascade screen which is an optical thin film which uses the becoming layer as a low refractive-index layer, carries out a total of 40-layer laminating of each by turns, and makes 633nm main wavelength is formed. If it is σ ten or less on the basis of a perfect flat surface in the interferometer with which the variation of the interference fringe showing the flatness of this optical thin film used the 633nm laser beam, the internal stress of an optical thin film is small enough, a substrate will be distorted or there will be no possibility of producing film peeling.

[0023] Then, membranes were formed to the thickness set up, respectively by two kinds of membrane formation approaches beforehand searched for in the following ways at the time of

membrane formation of a high refractive-index layer and each low refractive-index layer. There was very little deformation of the substrate with which the variation of the interference fringe by the stress of the whole dielectric quantity reflective cascade screen originates in the internal stress of a thin film by 9.6, and the dielectric quantity reflecting mirror with good profile irregularity was obtained by this.

[0024] In order to make variation of an interference fringe or less into 10^{-2} by the whole dielectric quantity reflective cascade screen, it is the stress value of a formula (1) to the whole dielectric quantity reflective cascade screen $6.8 \times 10^6 \text{ n/m}^2$. It must be made below. When dispersion in the conditions at the time of membrane formation of each class etc. is taken into consideration, it is the stress value of a formula (2) and a formula (3) to each class. About 0 n/m^2 . It turns out [a target, then] that it is good.

[0025] The bottom half section of a high refractive-index layer is the part formed by the usual vacuum deposition (henceforth the "EB method") of electron gun heating. Moreover, the Johan section of a high refractive-index layer. The ion assistant membrane formation approach of performing Ar ion irradiation to coincidence towards the above-mentioned substrate during the EB method membrane formation (it is hereafter called the "IAD method".) It was the formed part and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature were as being shown in the following table 1, respectively. The numeric value of the stress in Table 1 measured beforehand the stress value of the quality A of mixture which formed membranes on this condition.

[0026] the mixed matter film formed by the EB method on condition that Table 1 -- tensile stress $+2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ and IAD, since the mixed matter film formed by law is compressive stress $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ the stress value of a high refractive-index layer -- almost -- $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ -- for carrying out -- a high refractive-index layer -- setting -- the EB method and IAD -- it turns out that what is necessary is just to make into an outline 1:1 the thickness ratio of the bottom half section and the Johan section depended on law.

[0027] the part by which similarly the bottom half section of a low refractive-index layer was formed by the EB method -- it is -- moreover, the Johan section of a low refractive-index layer -- IAD -- it was the part formed by law and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature were as being shown in the following table 2, respectively. MgF₂ which formed membranes on this condition. It is the numeric value of the stress of Table 2 which measured the stress value beforehand.

[0028] MgF₂ formed by the EB method on condition that Table 2 the film -- tensile stress $+2.25 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ and IAD -- MgF₂ formed by law the film -- compressive stress $-1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ it is -- since -- a formula (2) and a formula (3) -- the stress of a low refractive-index layer -- almost -- $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ -- for carrying out -- a low refractive-index layer -- setting -- the EB method and IAD -- it turns out that what is necessary is just to set to about 2:3 each thickness ratio of the bottom half section depended on law, and the Johan section.

[0029] Moreover, the forming-membranes method and thickness of each class of the optical thin film of the above-mentioned specification are as being shown in Table 3.

[0030] As the spectral-reflectance curve of the created optical thin film was shown in drawing 2, the variation of the interference fringe by 99% or more of reflection factors in 633nm and the created stress of the whole dielectric quantity reflective cascade screen became 9.6 focusing on the wavelength of 633nm, there was very little deformation of the substrate generated with membranous stress, and the dielectric quantity reflecting mirror with good profile irregularity was obtained.

[0031] moreover, the outermost layer to which this dielectric quantity reflective cascade screen touches air -- IAD -- since membranes were formed by law, the result of a mechanical test (it rubs and examines), a high-humidity/temperature trial, and a solvent bath trial showed the result better than the case where membranes are formed only by the EB method as shown in Table 4.

[0032]

[Table 1]

[0033]

[Table 2]

[0034]

[Table 3]

Layer number: 1, 2 and 3 from a substrate side,, 38, 39, 40 [0035]

[Table 4]

Film by the EB method : The same ingredient as this example, a configuration -- the EB method -- creation It rubs and is trial:lens cleaning paper. 300g load Ten round trips
 High-humidity/temperature trial: 70 degrees 85% 500 hours Solvent bath trial: Ethanol On a transparence glass substrate (thickness of 0.1mm) very thin for 100 hours (the 2nd example), as a high refractive-index ingredient TiO₂ from -- the becoming layer -- the high refractive-index layer T -- carrying out -- as a low refractive-index ingredient -- SiO₂ The becoming layer is used as the low refractive-index layer S. from -- A laminating is carried out with the film configuration of TS(TS) 8 TS, and it sets in wavelength of 600nm. Permeability 60%, The red transparency filter film which is an optical thin film which does not have change of the interference fringe on the basis of the perfect flat surface by the laser beam interferometer (0.01 resolution) with a% [of permeability / or less] of 5 and a wavelength of 633nm in the permeability of 85% or more and the wavelength of 450nm - 560nm in the wavelength of 620nm or more is formed.

[0036] in order to consider as **zero variation of an interference fringe by the whole red transparency filter film -- the interference fringe of an interferometer -- resolution -- the following stress values, i.e., the red transparency filter film whole, -- a stress value -- 3.5×10^2 n/m² It must be made below. It is the stress value of each class by the formula (2) and the formula (3) About 0 n/m² It turns out [a target, then] that it is good.

[0037] Then, change of the interference fringe by the stress of the whole red transparency filter film became **zero by forming membranes to the thickness for which it asked, respectively on two kinds of membrane formation approaches beforehand searched for in the following ways at the time of membrane formation of a high refractive-index layer and each low refractive-index layer, and membrane formation conditions, and the red transparency filter which does not have deformation of the substrate generated with membranous stress, and does not have change of profile irregularity was obtained.

[0038] The bottom half section of a high refractive-index layer is formed by the EB method, it is the part formed by the RF ion PUTETINGU membrane formation approach (henceforth the "RFIP method") of performing to coincidence the Johan section of a high refractive-index layer generating RF plasma during the EB method membrane formation, and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 5, respectively. TiO₂ which formed membranes on this condition The numeric value of the stress in Table 5 measured the stress value beforehand.

[0039] TiO₂ formed by the EB method on condition that Table 5 the bottom half section -- tensile stress $+2.0 \times 10^8$ n/m² and RFIP -- TiO₂ formed by law the Johan section -- compressive-stress -2.0×10^8 n/m² it is . the stress of a high refractive-index layer -- $\sigma=0$ n/m² ** -- for carrying out -- a high refractive-index layer -- setting -- the EB method and RFIP -- it turns out that what is necessary is just to set to 1:1 each thickness ratio of the part formed by law.

[0040] the same -- the bottom half section of a low refractive-index layer -- IAD -- the part formed by law -- it is -- the IAD with the same Johan section of a low refractive-index layer -- by law, a membrane formation rate is changed and membranes are formed. A membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 6, respectively. SiO₂ which formed membranes on this condition The numeric value of the stress in Table 6 measured the membranous stress value beforehand.

[0041] the conditions of Table 6 -- SiO₂ the bottom half section -- the Johan section of tensile stress $+1 \times 10^8$ n/m² and SiO₂ -- compressive-stress -1×10^8 n/m² it is -- since -- the stress of a low refractive-index layer -- $\sigma=0$ n/m² ** -- in order to carry out, it turns out that what is necessary is just to set the thickness ratio of the bottom half section of a low refractive-index layer, and the Johan section to 1:1.

[0042] Moreover, the membrane formation approach of each class of the red transparency filter

film of the above-mentioned specification and thickness are as in Table 7.

[0043] thus, the spectral transmittance curve of the created infrared filter film like drawing 3
The permeability in 600nm is 60%, and it sets to 620nm or more. 85% or more of permeability,
There is no fear of deformation of the substrate which it is 5% or less of permeability in 450nm -
560nm, and there is no change of the interference fringe by the stress of the whole red
transparency filter, therefore is generated with membranous stress, and the red transparency
filter which does not cause change to substrate profile irregularity was obtained.

[0044] moreover, the outermost layer to which this infrared filter film touches air -- RFIP --
since membranes were formed by law, the result of a mechanical test (it rubs and examines), a
high-humidity/temperature trial, and a solvent bath trial showed the result better than what
formed membranes only by the EB method as shown in Table 8.

[0045]

[Table 5]

[0046]

[Table 6]

[0047]

[Table 7]

Layer number: 1, 2 and 3 from a substrate side, ..., 38, 39, 40 [0048]

[Table 8]

Film by the EB method : The same ingredient as this example, It creates only by the EB
method with a configuration. It rubs and is trial: lens cleaning paper. 300g load Ten round trips
High-humidity/temperature trial: 70 degrees 85% 500 hours Solvent bath trial: Ethanol To a
transparence resin substrate (thickness of 0.2mm) for 100 hours (the 3rd example) aluminum²
O₃ from -- the high refractive-index layer H which consists of a becoming middle
refractive-index layer M and quality A of mixture -- MgF₂ from -- the laminating of the
becoming low refractive-index layer L was carried out like M/H/L from the base side, and
change of the interference fringe on the basis of the perfect flat surface by 633nm laser light
interferometer formed the light antireflection film which are **five or less optical thin films.
[0049] At this time, change of the interference fringe by the stress of the whole antireflection
film becomes 4.5 by forming membranes to the thickness for which it asked, respectively on two
kinds of membrane formation approaches beforehand searched for in the following ways at the
time of membrane formation of a middle refractive-index layer, a high refractive-index layer,
and each low refractive-index layer, and membrane formation conditions, there is no
deformation of the resin substrate generated with membranous stress, and the optic with

which acid resisting with good profile irregularity was performed was obtained.

[0050] In order to make variation of an interference fringe or less into \pm five with the whole antireflection film, it is the stress value of the whole antireflection film 3.4×10^6 n/m². It must be made below. Therefore, it is the stress value of each class About 0 n/m². What is necessary is just to aim at carrying out.

[0051] The bottom half section of a middle refractive-index layer is formed by the EB method, it is the part formed by the DC ion PUTETINGU membrane formation approach (henceforth the "DCIP method") of performing to coincidence the Johan section of a middle refractive-index layer generating DC arc plasma during the EB method membrane formation, and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 9, respectively. aluminum 2O₃ which formed membranes on this condition. The numeric value of the stress in Table 9 measured the stress value beforehand.

[0052] aluminum 2O₃ formed by the EB method on condition that Table 9 aluminum 2O₃ by which the bottom half section was formed by tensile stress $+1.0 \times 10^8$ n/m² and the DCIP method the Johan section -- compressive-stress- 2.0×10^8 n/m² it is -- since -- In order to make stress of a middle refractive-index layer into $\sigma=0$ n/m² mostly, it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section in a middle refractive-index layer, and the Johan section to 2:1.

[0053] the bottom half section of a high refractive-index layer -- IAD -- membranes are formed by law -- having -- the IAD with the same Johan section of a high refractive-index layer -- it is the part which changed the membrane formation rate and the membrane formation pressure, and was formed by law, and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 10, respectively. The numeric value of the stress in Table 10 measured beforehand the stress value of the quality A of mixture which formed membranes on this condition.

[0054] the conditions of Table 10 -- the bottom half section of the quality A of mixture -- tensile stress $+5.0 \times 10^7$ n/m² and the Johan section of the quality A of mixture -- compressive-stress- 1.5×10^8 n/m² it is -- since -- the stress of a high refractive-index layer -- almost -- $\sigma=0$ n/m² -- in order to carry out, it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section of a high refractive-index layer, and the Johan section to 3:1.

[0055] the same -- the bottom half section of a low refractive-index layer -- IAD -- the part formed by law -- it is -- moreover, the IAD with the same Johan section of a low refractive-index layer -- by law, a membrane formation rate and a membrane formation pressure are changed, and membranes are formed. A membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 11, respectively. MgF₂ which formed membranes on this condition. The numeric value of the stress

in Table 11 measured the membranous stress value beforehand.

[0056] the conditions of Table 11 -- MgF₂ the bottom half section -- tensile stress $+3.0 \times 10^8$ n/m² and the Johan section -- compressive stress 1.5×10^8 n/m² it is -- since -- the stress of a low refractive-index layer -- almost -- $\sigma=0$ n/m² ** -- in order to carry out, it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section of a low refractive-index layer, and the Johan section to 2:1.

[0057] Moreover, the forming-membranes method and thickness of each class of the light antireflection film of the above-mentioned specification are as in Table 12.

[0058] Thus, the spectral-reflectance curve of the created light antireflection film becomes like drawing 4, and it turns out that an optic with the good acid-resisting effectiveness is obtained. The variation of the interference fringe from the field deformation by the stress of this antireflection film became 4.5, and what has a very few change of the profile irregularity of the optic generated with membranous stress was obtained.

[0059] moreover, the outermost layer to which this antireflection film touches air -- IAD -- since membranes were formed by law, the result of a mechanical test (it rubs and examines), a high-humidity/temperature trial, and a solvent bath trial showed the result better than what formed membranes only by the EB method as shown in Table 13.

[0060]

[Table 9]

[0061]

[Table 10]

[0062]

[Table 11]

[0063]

[Table 12]

Layer number: From a substrate side to 1, 2, 3, 4, 5, 6 [0064]

[Table 13]

Film by the EB method : The same ingredient as this example, It creates only by the EB method with a configuration. It rubs and is trial:lens cleaning paper. 300g load Ten round trips High-humidity/temperature trial: 70 degrees 85% 500 hours Solvent bath trial: Ethanol To a transparence glass substrate (thickness of 0.5mm) very thin for 100 hours (the 4th example) MgF₂ from -- the becoming low refractive-index film was formed and the variation of the interference fringe on the basis of the perfect flat surface by 633nm laser beam formed the light

monolayer antireflection film which is **zero optical thin film with the whole monolayer antireflection film.

[0065] In order to make variation of the interference fringe by the stress of the whole antireflection film or less into **zero by forming membranes to the thickness for which it asked, respectively on two kinds of membrane formation approaches beforehand searched for in the following ways at the time of low refractive-index layer membrane formation, and membrane formation conditions at this time, it is a stress value with the whole antireflection film 1.2×10^3 n/m² It must be made below. It is the stress value of a formula (2) and a formula (3) to an antireflection film About 0 n/m² It turns out [a target, then] that it is good.

[0066] the bottom half section of a low refractive-index layer -- IAD -- membranes are formed by law -- having -- moreover, the IAD with the same Johan section of a low refractive-index layer -- it is the part which changed membrane formation temperature and was formed by law, and a membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 14, respectively. MgF₂ which formed membranes on this condition The numeric value of the stress in Table 14 measured the stress value beforehand.

[0067] the conditions of Table 14 -- MgF₂ the bottom half section -- tensile stress $+3.0 \times 10^8$ n/m² and MgF₂ the Johan section -- compressive-stress -1.0×10^8 n/m² it is -- since -- it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section of a low refractive-index layer, and the Johan section to 1:3.

[0068] Thus, the spectral-reflectance curve of the created antireflection film became like drawing 5 , and the optic with the good acid-resisting effectiveness was obtained. What change of the interference fringe by the stress of the created whole antireflection film becomes **zero, and does not have change of the substrate profile irregularity generated with membranous stress was obtained.

[0069] moreover, the outermost layer to which this antireflection film contacts air -- IAD -- since membranes were formed by law, the result of a mechanical test (it rubs and examines), a high-humidity/temperature trial, and a solvent bath trial showed the result better than what formed membranes only by the EB method as shown in Table 16.

[0070]

[Table 14]

[0071]

[Table 15]

[0072]

[Table 16]

Film by the EB method : The same ingredient as this example, It creates only by the EB method with a configuration. It rubs and is trial: lens cleaning paper. 300g load Ten round trips High-humidity/temperature trial: 70 degrees 85% 500 hours Solvent bath trial: Ethanol On a transparence glass substrate (thickness of 0.1mm) very thin for 100 hours (the 5th example) Ta 2O5 from -- the becoming layer -- the high refractive-index layer T -- carrying out -- SiO2 Use the becoming layer as the low refractive-index layer S, carry out a laminating with the film configuration of TSTS, and it sets to incident light 45 degrees. from -- With the half mirror film which is an optical thin film of 40 - 60% of reflection factors, the variation of the interference fringe on the basis of the perfect flat surface by 633nm laser beam interferometer formed **one or less thing on the wavelength of 450-650nm.

[0073] In order to make variation of the interference fringe by the stress of the whole half mirror film or less into **one by forming membranes to the thickness for which it asked, respectively on two kinds of membrane formation approaches beforehand searched for in the following ways at the time of membrane formation of a high refractive-index layer and each low refractive-index layer, and membrane formation conditions at this time, it is a stress value with the whole half mirror film $1.2 \times 10^3 \text{ n/m}^2$ It must be made below. It is the stress value of each class of a formula (2) and a formula (3) to the half mirror film About 0 n/m^2 It turns out [a target, then] that it is good.

[0074] the bottom half section of a high refractive-index layer forms membranes by the EB method -- having -- moreover, the Johan section of a high refractive-index layer -- IAD -- membranes are formed by law. A membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 17, respectively. Ta 2O5 which formed membranes on this condition The numeric value of the stress in Table 17 measured the stress value beforehand.

[0075] the conditions of Table 17 -- Ta 2O5 the bottom half section -- tensile stress $+2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ and Ta 2O5 the Johan section -- compressive stress $-2.0 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ it is -- since -- the stress of a high refractive-index layer -- almost -- $\sigma = 0 \text{ n/m}^2$ ** -- in order to carry out, it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section of a high refractive-index layer, and the Johan section to 1:1.

[0076] the same -- the bottom half section of a low refractive-index layer -- IAD -- the part formed by law -- it is -- moreover, the IAD with the same Johan section of a low refractive-index layer -- by law, a membrane formation rate is changed and membranes are formed. A membrane formation pressure, a membrane formation rate, and membrane formation temperature are formed on the conditions shown in the following table 20, respectively. SiO2 which formed membranes on this condition The numeric value of the stress in Table 18 measured the membranous stress value beforehand.

[0077] the conditions of Table 18 -- SiO2 tensile stress $+1.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ of the bottom half section, and the Johan section -- compressive stress $-2.5 \times 10^8 \text{ n/m}^2$ it is -- since -- a low refractive-index

layer -- almost -- $\sigma=0$ n/m² -- in order to carry out, it turns out that what is necessary is just to set each thickness ratio of the bottom half section of a low refractive-index layer, and the Johan section to 5:3.

[0078] Moreover, the membrane formation approach of each class of the half mirror film of the above-mentioned specification and thickness are as in Table 19.

[0079] Thus, the spectral transmittance curve of the created half mirror film is shown in drawing 6. This drawing shows that it is the half mirror film with which are satisfied of the above-mentioned specification. Change of the interference fringe by the stress of the created whole half mirror film is ~ 0.7 , and does not almost have deformation of the substrate generated with membranous stress, and the half mirror film with good substrate profile irregularity was obtained.

[0080] moreover, the outermost layer to which this half mirror film touches air -- IAD -- since membranes were formed by law, the result of a mechanical test (it rubs and examines), a high-humidity/temperature trial, and a solvent bath trial showed the result better than what formed membranes only by the EB method as shown in Table 20.

[0081]

[Table 17]

[0082]

[Table 18]

[0083]

[Table 19]

Layer number : 7 1, 2 and 3 from a substrate side, ..., 8 [0084]

[Table 20]

Film by the EB method: Create only by the EB method with the same ingredient as this example, and a configuration. It rubs and is trial: lens cleaning paper. 300g load Ten round trips High-humidity/temperature trial: 70 degrees 85% 500 hours Solvent bath trial: Ethanol 100 hours [0085]

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as above-mentioned, effectiveness which is indicated below is done so.

[0086] A substrate etc. can be distorted in the internal stress of an optical thin film within each thin film which constitutes an optical thin film for phase murder and said internal stress, or an optical thin film highly efficient and cheap moreover without a possibility of causing thin film peeling can be realized.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The film configuration of the optical thin film by one example is shown.

[Drawing 2] It is the graph which shows the optical property of the 1st example.

[Drawing 3] It is the graph which shows the optical property of the 2nd example.

[Drawing 4] It is the graph which shows the optical property of the 3rd example.

[Drawing 5] It is the graph which shows the optical property of the 4th example.

[Drawing 6] It is the graph which shows the optical property of the 5th example.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Optical Thin Film

10 Thin Film of High Refractive-Index Layer

20 Thin Film of Low Refractive-Index Layer

[Translation done.]